

PEMBUATAN ZEOLIT Y DAN USY UNTUK KOMPONEN AKTIF KATALIS PERENKAKAN

Subagio

Laboratorium Teknik Reaksi Kimia dan Katalisis
Kelompok Keahlian Pengembangan dan Perancangan Proses Teknik Kimia
Fakultas Teknologi Industri – Institut Teknologi Bandung
Jl. Ganesa No 10, Labtek X – Bandung – 40132
Telp (022) 2500989 ext 431, Fax (022)2501438
e-mail : subagio@che.itb.ac.id

ABSTRAK

Zeolit Y telah dibuat dari bahan baku sodium aluminat sebagai sumber alumina dan Cab-O-Sil atau sodium silikat sebagai sumber silika. Sasaran penelitian ini, terutama, adalah mendapatkan prosedur pembuatan yang mantap untuk menghasilkan zeolit Y dengan rasio $\text{Si/Al} \geq 5$. Hasilnya dikonversi menjadi Zeolit Y Ultra Stabil (USY) dengan cara dealuminasi hidrotermal pada temperatur tinggi. Dari penelitian ini telah diperoleh prosedur pembuatan zeolit Y yang memiliki $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 5$, dan USY yang sangat stabil. USY yang berhasil disintesis siap digunakan sebagai fasa aktif katalis perengkakan dengan menggabungkannya dengan komponen lainnya, yaitu matriks (lempung yang dimodifikasi dan matriks aktif) serta aditif (ZSM-5).

Kata kunci: dealuminasi hidrotermal, FCC, katalis perengkakan, zeolit Y, USY

ABSTRACT

PRODUCTION OF Y AND USY ZEOLITE FOR THE ACTIVE COMPONENT OF CRACKING CATALYST.

Standard Y zeolite has been prepared from sodium aluminate as an alumina source and Cab-O-Sil or sodium silicate as a silicate source. This study in particular aimed to obtain a reliable procedure to produce Y zeolite with Si/Al ratio ≥ 5 . The resulted zeolite was then converted into Ultra Stable Y Zeolite (USY) through hydrothermal dealumination at high temperature. The study managed to procure a formulae and procedure to produce a zeolite Y which has $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 5$ and a very stable USY. The procedure succeeded in obtaining synthesized USY that is ready to use as an active phase of cracking catalyst by combining it with other components which are matrix (modified clay and active matrix) and additives (ZSM-5).

Keywords: Hydrothermal dealumination, FCC, Cracking catalyst, Y zeolite, USY Zeolite

PENDAHULUAN

Katalis memegang peran penting dalam perkembangan proses dan teknologi FCC (*Fluid Catalytic Cracking*). Penemuan lempung sebagai katalis perengkakan dan dapat diregenerasi setelah terdeaktivasi memicu perkembangan teknologi proses perengkakan, sedangkan penemuan penggunaan zeolit sebagai katalis perengkakan pada 1962 menyebabkan perubahan drastis teknologi proses FCC. Kini FCC menjadi proses *upgrading* minyak bumi yang utama dalam kilang minyak bumi. Kapasitas FCC di seluruh dunia mencapai sekitar $15 \cdot 10^6$ ton/tahun dan untuk itu dibutuhkan katalis lebih dari 800 ribu ton/tahun⁽¹⁾.

Pada saat ini, sistem katalis FCC adalah campuran kompleks dari komponen fungsional dan aditif: zeolit, matrik, perekat, dan elemen dengan fungsi khusus (aditif). Perengkakan minyak bumi membutuhkan pusat aktif asam dengan konsentrasi, kekuatan, dan distribusi tertentu. Dalam katalis FCC, zeolit adalah penyedia pusat asam terbanyak disamping matrik aktif. Zeolit dan matrik aktif bekerja sama merengkah molekul besar menjadi produk yang diinginkan.

Zeolit adalah pemegang peran utama dalam aktivitas, selektivitas, dan stabilitas katalis FCC. Sejak 1964, hampir seluruh katalis FCC berbasiskan zeolit tipe Y. Zeolit Y merupakan katalis yang ideal untuk perengkakan hidrokarbon karena memiliki pori dengan ukuran yang sesuai untuk merengkah VGO menghasilkan bensin dan sangat aktif untuk

reaksi perengkahan. Aluminium dalam kerangka zeolit (Al) merupakan sumber pusat asam yang menjadi pusat aktif perengkahan. Makin banyak Aluminium dalam kerangka zeolit Y, makin tinggi konsentrasi pusat asam dan makin aktif zeolit tersebut. Namun aluminium dalam kerangka zeolit juga merupakan titik lemah kristal zeolit. Pada temperatur tinggi dan terutama dalam atmosfer kukus, Al mudah tersingkir dari kerangka menyebabkan kerusakan struktur zeolit dan kehilangan aktivitasnya⁽²⁾. Dalam siklus kerjanya, katalis FCC mengalami regenerasi pada kondisi hidrotermal yang sangat berat (temperatur dan tekanan parsial uap air sangat tinggi). Oleh karena itu, zeolit yang digunakan sebagai katalis FCC komersial adalah zeolit Y yang telah distabilkan dengan cara melakukan pertukaran ion dengan logam tanah jarang menghasilkan *Rare Earth Y zeolite* (REY), atau dengan cara dealuminasi menghasilkan *Ultra-Stable Y zeolite* (USY). Sebenarnya, USY adalah zeolit Y juga, tetapi dengan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ yang tinggi. Meskipun demikian, USY tidak dapat disintesis secara langsung dari suatu sumber silika dan alumina, melainkan harus dibuat dari zeolit Y dengan cara dealuminasi; hidrotermal atau kimiawi. Sebagai komponen katalis perengkahan, USY harus memenuhi kriteria tertentu, dan zeolit Y bahan bakunya pun harus memiliki sifat tertentu pula. Menurut hasil penelitian, USY yang selektif terhadap pembentukan bensin beroktan tinggi adalah yang memiliki ukuran unit sel (UCS: *Unit Cell Size*) antara 24,20–24,45 dan untuk membuatnya dibutuhkan bibit yang baik, yaitu zeolit Y yang memiliki rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ kristal >5 dan kristalinitas yang tinggi.

Makalah ini memaparkan hasil penelitian tentang pembuatan zeolit Y dan zeolit Y ultrastabil (USY) yang telah dilakukan di Laboratorium Teknik Reaksi Kimia dan Katalisis, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung.

METODE PENELITIAN

Pembuatan Zeolit

Pembuatan zeolit Y dengan $\text{Si}/\text{Al} > 5$ tidak sederhana dan tergantung pada bahan baku yang digunakan. Sintesis zeolit Y dengan natrium aluminat sebagai sumber alumina dan Cab-O-Sil sebagai sumber silika dilakukan dengan metoda yang dipatenkan oleh Breck (U.S. 3,130,007) dan Miller (U.S.

5785,944). Reaktan-reaktan dicampur pada pH tertentu hingga homogen dan kemudian dibiarkan (tahap penuaan) pada temperatur ruang selama 40–80 jam. Setelah dituangkan, campuran reaktan dikristalisasi pada temperatur 100°C selama 50–70 jam. Hasil kristalisasi kemudian dicuci dan dikeringkan^(3,5).

Sintesis zeolit Y dengan $\text{Si}/\text{Al} \geq 5$ berbahan baku sodium aluminat dan sodium silikat tidak berhasil dibuat dengan metoda Breck dan pada penelitian ini dilakukan berdasarkan prosedur yang dikembangkan oleh Maher dkk. Sintesis dilaksanakan dengan bantuan bibit yang disiapkan secara khusus dengan prosedur tertentu⁽⁴⁾.

USY dibuat berdasarkan paten no US 3,293,192 milik W. R Grace & Co; produsen katalis perengkah terbesar di dunia. Menurut paten tersebut, pembuatan USY dilaksanakan mengikuti 3 tahap, yaitu: (a) pertukaran ion Na^+ dengan ion NH_4^+ pada temperatur 100°C, (b) pengukusan pada temperatur 550°C, dan (c) pertukaran ion Na^+ dengan ion NH_4^+ pada temperatur 100°C sebanyak tiga kali berturut-turut dan terakhir, pengukusan pada temperatur 820°C selama 4 jam⁽⁵⁾.

Karakterisasi Zeolit

Karakterisasi zeolit dilakukan menggunakan *X-ray diffractometer* (XRD), untuk menentukan tipe zeolit yang dihasilkan, persen kristalinitas, ukuran unit sel, dan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ kristal. Sebagai pembanding digunakan satu zeolit Y dan USY komersial.

Uji Stabilitas

Uji stabilitas hidrotermal dilakukan dengan cara pemanasan pada 900°C dalam atmosfer kukus selama 2 jam. Struktur kristal kemudian diperiksa menggunakan XRD. Sebagai pembanding juga digunakan satu USY komersial.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pembuatan Zeolit Y dengan Cab-O-Sil sebagai Sumber Silika

Perbandingan $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reaktan sangat berpengaruh pada zeolit Y yang dihasilkan. Oleh karena itu, beberapa perbandingan $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reaktan digunakan dalam sintesis ini. Hasil penelitian dirangkum dalam Tabel 1, sedangkan contoh hasil analisis

menggunakan XRD, dibandingkan dengan difraktogram zeolit pembanding, disajikan dalam Gambar 1.

Gambar 1 menunjukkan bahwa zeolit hasil sintesis adalah zeolit Y; selain pola difraksinya sama dengan zeolit Y pembanding, puncak-puncak yang “tinggi” berada dalam rentang d (Å) 5,62 - 5,71; 3,74 - 3,79; 3,28 - 3,33 dan 2,83 - 2,87⁽³⁾.

Zeolit Y₂ dan Y₃, yang disintesis dengan perbandingan SiO₂/Al₂O₃ reaktan yang tinggi (~20), memenuhi syarat sebagai katalis yang baik untuk perengkakan (SiO₂/Al₂O₃ kristal >5) dan sebagai bibit pembuatan USY. Meskipun komposisi tersebut agak boros silikat, tetapi karena dapat menghasilkan zeolit dengan SiO₂/Al₂O₃ kristal >5, maka

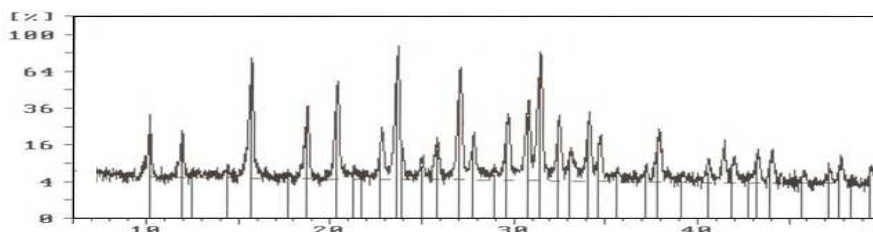
akan digunakan untuk sintesis zeolit Y bibit USY.

Pembuatan Zeolit Y dengan Sodium Silikat sebagai Sumber Silika

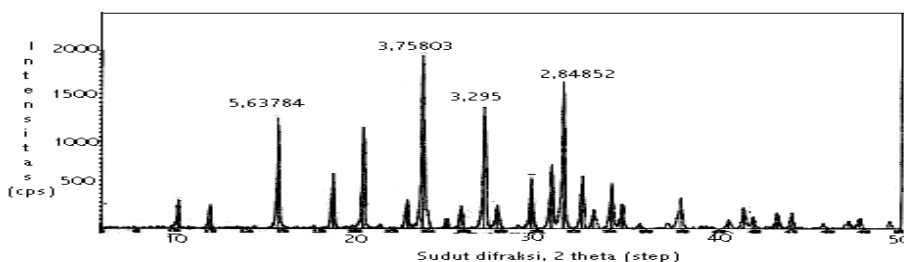
Cab-O-Sil merupakan bahan import, sedangkan sodium silikat sangat mudah diperoleh di Indonesia, tetapi pembuatan zeolit Y berbahan baku sodium silikat dilaporkan hanya menghasilkan zeolit Y dengan SiO₂/Al₂O₃ kristal <5. Pada awal penelitian ini, pembuatan zeolit Y berbahan baku sodium silikat yang dilakukan dengan metoda Breck dan Miller hanya menghasilkan zeolit Y dengan SiO₂/Al₂O₃ kristal 4,6–4,8 dan kristalinitas sekitar 60%-66%. Hasil analisis menggunakan XRD menunjukkan bahwa selain zeolit Y terbentuk juga produk lain: amorf atau kristal yang belum teridentifikasi.

Tabel 1. Rangkuman Hasil Sintesis ZeolitY berbahan baku Cab-O-Sil

Zeolit sintesis	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ reaktan	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ kristal	UCS (Å)
Y ₁	5	4,3886	24,7135
Y ₂	20	5,3112	24,6475
Y ₃	25	5,0930	24,6638

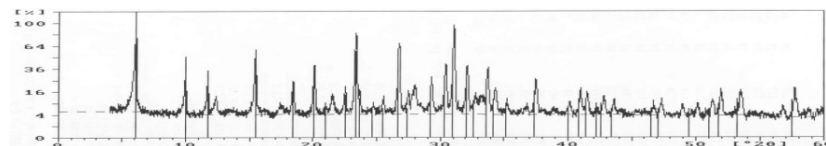


a. Zeolit hasil sintesis



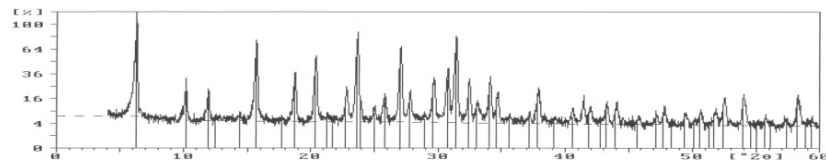
b. Zeolit Komersial sebagai pembanding

Gambar 1. Difraktogram Zeolit Y Hasil Sintesis dan Zeolit Komersial

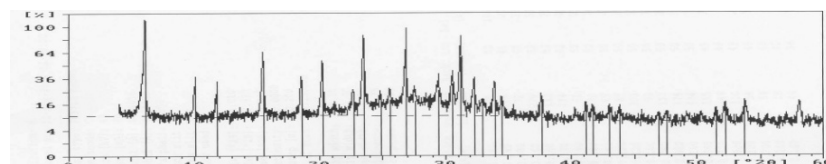


Pembanding

a. Zeolit hasil sintesis dengan Cab-O-Sil sebagai sumber silika



b. Zeolit komersial, sebagai pembanding

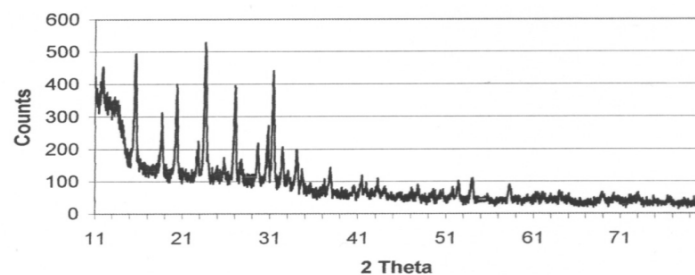


c. Zeolit hasil sintesis dengan sodium silikat sebagai sumber silika

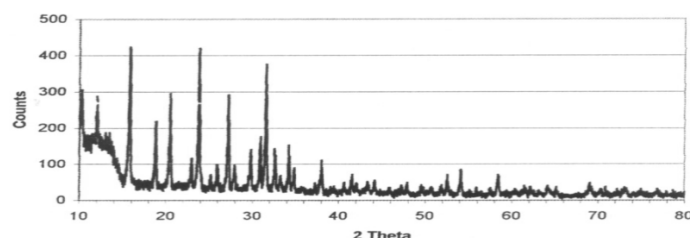
Gambar 2. Difraktogram Zeolit Hasil Sintesis dan Zeolit Pembanding

Oleh karena itu, pembuatan zeolit Y berbahan baku sodium silikat dilakukan menggunakan metoda yang dikembangkan dari metoda Maher, yang dilaporkan dapat menghasilkan zeolit Y dengan $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ kristal >5 dan

kristalinitas yang tinggi. Gambar 3 dan Tabel 3 menampilkan hasil karakterisasi zeolit hasil sintesis dibandingkan dengan zeolit Y komersial.



a. Zeolit hasil sintesis



b. Zeolit komersial sebagai pembanding

Gambar 3. Difraktogram Zeolit Y Hasil Sintesis dan Zeolit Komersial Pembanding

Tabel 3. Karakter Zeolit Hasil Sintesis

Zeolit	Rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Kristalinitas, %	Keterangan
1	4,4	135,5	Serbuk halus
Y_{ss2}	5,5	92,4	Serbuk kasar
Y_{ss3}	5,2	100,5	Serbuk halus
Komersial	6,2	100 (pembanding)	Serbuk halus

Hasil karakterisasi yang ditampilkan pada Gambar 3 dan Tabel 3 menunjukkan bahwa prosedur yang dikembangkan telah berhasil digunakan untuk mensintesis zeolit Y dengan kristalinitas yang tinggi dan $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 5$ dari bahan baku sodium aluminat dan sodium silikat.

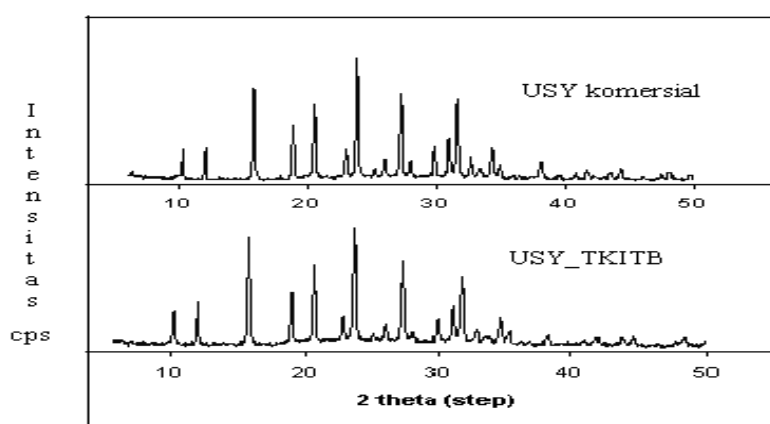
Pembuatan USY

USY dibuat dari zeolit Y hasil-hasil sintesis yang memiliki rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 5$. Difraktogram hasil analisis ditampilkan pada Gambar 4 berikut.

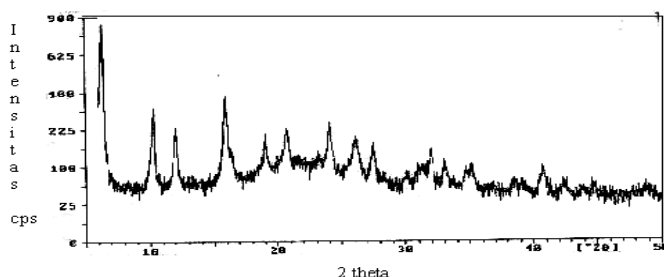
USY hanya berhasil disintesis dari zeolit Y dengan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 5$, dan pada penelitian ini telah dihasilkan USY dengan UCS 24,308 atau dengan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sekitar 26, dan diberi nama YUS-ITB1.

Kestabilan USY Hasil Sintesis

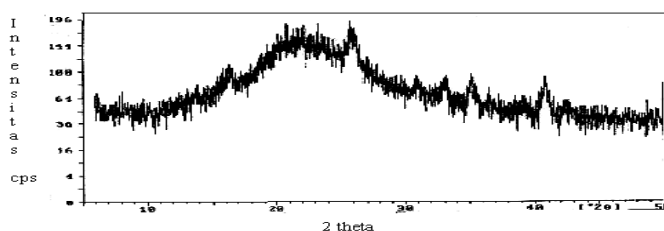
Kestabilan USY dinilai dengan cara mengamati kerusakan kristal akibat pemanasan pada 900°C dalam atmosfer kukus selama 2 jam. Kerusakan kristal, salah satunya, dapat dilihat dari pola difraksinya. Gambar 4 dan gambar 5 menampilkan difraktogram USY komersial dan YUS-ITB1 setelah uji kestabilan.



Gambar 4. Difraktogram USY Hasil Sintesis (YUS-ITB1) dan USY Komersial



a. USY hasil sintesis setelah uji kestabilan



b. Zeolit Komersial setelah uji kestabilan

Gambar 5. Difraktogram YUS-ITB1 dan USY Komersial Pembanding setelah Uji Kestabilan

Tabel 4. Perbedaan Zeolit USY Komersial dan Zeolit YUS-ITB1

Keterangan	USY Komersial	YUS-ITB1
UCS, Å	24,592	24,308
Rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	6,32	26,38
Stabil pada $T=900^\circ\text{C}$	Tidak	Ya

Kedua gambar tersebut menunjukkan bahwa YUS-ITB1 mampu mempertahankan bentuk kristalnya sedangkan USY komersial tidak. Hal ini ditandai dengan munculnya pola difraksi amorf pada difraktogram USY komersial. YUS-ITB1 memiliki rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ kristal yang jauh lebih tinggi, menyebabkan lebih stabil. USY dengan UCS antara 24,28–24,32 Å, seperti YUS-ITB1, tergolong katalis perengkah yang selektif terhadap pembentukan bensin beroktan tinggi, sedangkan USY dengan UCS 24,45 Å (USY komersial) lebih aktif, tetapi menghasilkan bensin dengan bilangan oktan yang lebih rendah.

2. Dari Zeolit Y dengan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ kristal >5 telah berhasil disintesis zeolit Y ultrastbil, dinamakan USY-ITB1, yang memiliki rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ kristal = 26,38 dan UCS 24,3 Å.
3. YUS-ITB1 memiliki kestabilan hidrotermal yang tinggi; lebih tinggi daripada kestabilan hidrotermal suatu zeolit USY komersial yang digunakan sebagai pembanding.
4. Dengan sifat seperti itu YUS-ITB1 memiliki peluang untuk dijadikan komponen aktif katalis perengkahan yang selektif terhadap pembentukan bensin beroktan tinggi.

KESIMPULAN

Dari hasil-hasil yang diperoleh dapat ditarik beberapa kesimpulan berikut:

1. Zeolit Y dengan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ kristal >5 telah dapat disintesis dari sodium aluminat sebagai sumber alumina dan Cab-O-Sil ataupun sodium silikat sebagai sumber silika.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Maria Ulfah, Fitria Hayati, Dini dan Sari yang membantu melaksanakan percobaan-percobaan dalam penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

1. Subagjo, Berita IPTEK-Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia, v 44(1), (2005), 17-25.
2. Anonim, "The Grace Davison Guide to Fluid Catalytic Cracking, Part II, W.R. Grace and Co., Maryland, (1996).
3. Breck, D.W and Tonawanda, N.Y., "Crystalline Zeolite Y", U.S Patent 3,130,007, (1964).
4. Maher, P. K., et al., "Zeolite Z-14US and Method of Preparation Thereof", U.S Patent 3,293,192, (1966).
5. Maria Ulfah dan Subagjo, "Pembuatan Zeolit Y sebagai Komponen Aktif Katalis Perengkahan", *Prosiding Seminar Nasional Teknologi Proses Kimia V*, Teknik Gas dan Petrokimia, Universitas Indonesia, Jakarta (2003).
6. Subagjo, Melia L., dan Fitria H., *Prosiding Seminar Teknik Kimia Soehadi Reksowardojo 2006*, Jurusan Teknik Kimia, Institut Teknologi Bandung, Bandung (2006).